

(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Juli 2004 (15.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/058472 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B29C 35/08, 43/56, B29B 13/08, 13/00, B29C 59/16, 67/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014058

(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Dezember 2003 (11.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 60 137.2 20. Dezember 2002 (20.12.2002) DE

(71) Anmelder und
(72) Erfinder: SCHROETER, Johannes [DE/DE]; Heubergstr. 1a, 83109 Grosskarolinenfeld (DE). FELIX, Florian [DE/DE]; Drosselstr. 15, 82467 Garmisch-Partenkirchen (DE).

(74) Anwälte: DR. BEST, Michael usw.; Lederer & Keller, Prinzregentenstrasse 16, 80538 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

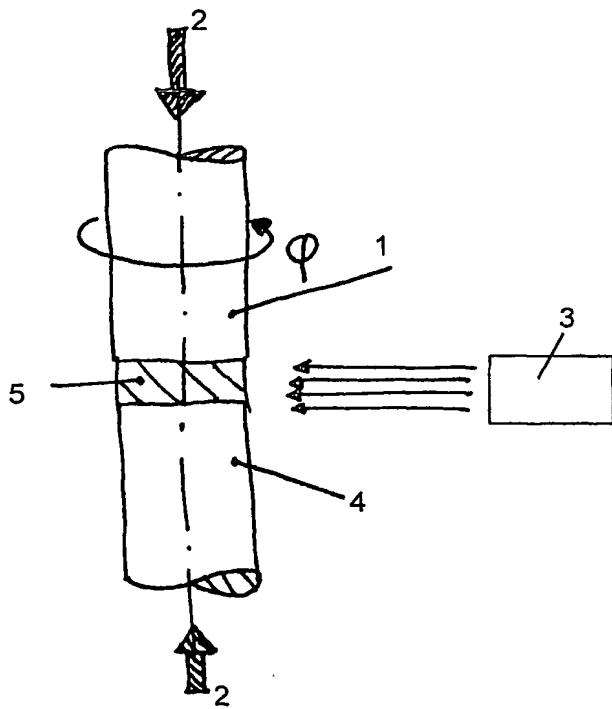
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PLASTIC DEFORMATION OF POLYMERS BY ELECTROMAGNETIC RADIATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR PLASTISCHEN VERFORMUNG VON POLYMEREN DURCH ELEKTROMAGNETISCHE STRAHLUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method for the plastic deformation of a polymer. The method is characterised in that the polymer is treated by electromagnetic radiation at a wavelength of 0.8 - 100 μm and is also subjected to the effects of pressure and shearing in addition to thermal energy. The inventive method enables the plastic deformation of polymers, such as chitin and especially cellulose, which were hitherto unable to be subjected to plastic deformation.

(57) Zusammenfassung: Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur plastischen Verformung eines Polymers zur Verfügung gestellt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Polymer unter gleichzeitiger Einwirkung von Druck und Scherung sowie thermischer Energie mit elektromagnetischer Strahlung in einer Wellenlänge im Bereich von 0,8 bis 100 μm behandelt wird. Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich, auch Polymere plastisch zu verformen, die bislang einer plastischen Verformung nicht zugänglich waren, wie Chitin und insbesondere Cellulose.



- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweiibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

VERFAHREN ZUR PLASTISCHEN VERFORMUNG VON POLYMEREN DURCH ELEKTROMAGNETISCHE STRAHLUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur plastischen Verformung von Polymeren insbesondere von Polymeren die nach herkömmlichen Verfahren nur schwer oder überhaupt nicht plastisch verformt werden können, wie Polymere, die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und insbesondere Cellulose, Chitin und Polyvinylalkohol. Die Erfindung betrifft ebenfalls eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens sowie plastisch verformte Cellulose und plastisch verformtes Chitin, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind.

Verfahren zur plastischen insbesondere zur thermoplastischen Verformung von Polymeren sind seit langem bekannt und werden in der Technik in erheblichem Umfang eingesetzt. Hierzu gehören neben Spritzgußverfahren insbesondere auch Extrusionsverfahren und Verfahren zur Herstellung von Chemiefasern aus Spinnschmelzen. Bei diesen Verfahren werden Polymere unter Verwendung von thermischer Energie aufgeschmolzen. Als thermische Energiequellen werden neben üblichen Heizvorrichtungen auch Infrarotstrahler und Hochfrequenzstrahler verwendet (z. B. WO 96/22867) oder auch Mikrowellen (z. B. WO

98/14314). Bei diesen bekannten Verfahren zum Aufschmelzen von Polymeren, bei denen elektromagnetische Strahlung eingesetzt wird, wird die elektromagnetische Strahlung unspezifisch eingesetzt, d.h. um dem Polymersystem Wärmeenergie zuzuführen und dementsprechend wird keine monochromatische Strahlung eingesetzt, sondern Strahlung in einem breiten Wellenlängenbereich.

Während die bekannten Verfahren bei den meisten Polymeren problemlos angewandt werden können, ist die thermoplastische Verarbeitung bzw. das Aufschmelzen von Polymeren die starke intermolekulare Wechselwirkungen ausbilden, wie sie insbesondere bei Wasserstoffbrückenbindungen auftreten, nur unter größeren Schwierigkeiten oder auch überhaupt nicht möglich.

So ist bekannt, daß Cellulose nicht schmilzt sondern oberhalb von 180° C unter Einwirkung von Sauerstoff abbaut (z.B. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry 5. Auflage, Band A5, 1986, 383). Der Grund hierfür ist darin zu sehen, daß die Polymerketten der Cellulose durch die nebervalenten Wasserstoffbrückenbindungen in einem festen Kristallgitter gehalten werden, das für die thermoplastische Verarbeitung bzw. das Aufschmelzen zerstört werden muß. Bei Temperaturen, die für die thermische Lösung der Nebenvalenzbindungen erforderlich wären wird aber die Polymerkette irreversibel geschädigt. Die thermische Belastbarkeit der Molekülketten der Cellulose ist demnach nicht höher als die thermische Beständigkeit der durch die Nebenvalenzen aus Wasserstoffbrückenbindungen fixierten Gitterstruktur der Cellulose (z.B. Das Papier, 44 (1990) 12, 617-624; TAPPI Journal 67 (1984) 12, 82/83; Journal of Applied Polymer Science, 37 (1989), 3305-3314). Daher fehlt ein für die thermoplastische Verarbeitung erforderliches Temperaturintervall zwischen der Temperatur, bei der sich die zwischenmolekularen Bindungen lösen und der Temperatur, bei der die Molekülketten thermisch geschädigt werden.

Es ist zwar möglich Cellulose aus einer Lösung heraus beispielsweise zu Folien und Fasern zu verarbeiten, derartige Verfahren weisen aber eine Reihe von Nachteilen auf. So ist die Geschwindigkeit von Polymerformungsverfahren aus einer Polymerlösung heraus durch den Stofftransport (z.B. Koagulation) kontrolliert und derartige Verfahren sind von ihrer Geschwindigkeit her den thermoplastischen Prozessen bei weitem unterlegen. Zum Beispiel lassen sich Cellulosefasern nur mit einer Geschwindigkeit von bis zu ca. 100 m/min produzieren, während thermoplastische Werkstoffe bei Geschwindigkeiten von bis zu 8000 m/min zu Fasern verarbeitet werden können. Daraus resultiert ein erheblicher

Kostennachteil der Cellulosefasern. Auch müssen als Lösemittel für Cellulose ungewöhnliche und gefährliche Stoffe eingesetzt werden, die hohe Verfahrenskosten verursachen. So wurde für Cellulose zunächst das Lösemittel Schwefelkohlenstoff (CS_2) verwendet, das aber in Dampfform leicht brennbar und explosiv ist und darüber hinaus toxische Eigenschaften aufweist. Auch das in jüngerer Zeit gebräuchliche N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) ist nicht unproblematisch da es bei erhöhten Temperaturen explosive Peroxide bildet (Kaplan, D.L: Biopolymers from Renewable Resources, Berlin, Springer 1998, 79).

Bei Chitin, einem anderen natürlichen Polysaccharid ist die Verarbeitungssituation ähnlich schwierig, da es sich ebenfalls eher thermisch zersetzt (bei ca. 280 °C) als zu schmelzen (Kaplan, D.L.: Biopolymers from Renewable Resources, Berlin, Springer 1998, 108).

Bei beiden Naturprodukten wurde versucht das Problem der mangelnden thermoplastischen Verarbeitbarkeit durch eine chemische Modifikation zu lösen. So wird Cellulose beispielsweise zu Cellulosenitrat, -azetat, -propionat oder -butyrat verestert, was die Wasserstoffbrücken als zwischenmolekulare Bindungen schwächt. Das Verfahren ist zwar wirksam aber aufwendig und teuer. Zudem ist eine der wichtigsten Eigenschaften der Cellulose ihre gute biologische Abbaubarkeit und während die thermoplastische Verarbeitbarkeit der Cellulose mit steigendem Substitutionsgrad verbessert wird, nimmt die biologische Abbaubarkeit mit steigendem Substitutionsgrad ab (Journal of Applied Polymer Science, 50 (1993), 1739-1746). Entsprechend wird Chitin häufig vor einer technischen Anwendung zu Chitosan deacetyliert. Neben den vorstehend geschilderten Nachteilen gestaltet sich darüber hinaus die großtechnische Deacetylierung aufgrund der benötigten Mengen an Alkali ökonomisch und ökologisch problematisch.

Diese Schwierigkeiten, die bei einer thermoplastischen Verarbeitung der Cellulose und des Chitins auftreten sind besonders gravierend, da sowohl Cellulose als auch Chitin in der Natur in großen Mengen synthetisiert werden und es sich hierbei um die wichtigsten nachwachsenden Polymere handelt. Cellulose ist nach Literaturangaben der häufigste, Chitin der zweithäufigste Rohstoff der Erde (Kaplan, D.L: Biopolymers from Renewable Resources, Berlin, Springer 1998, 96).

Bei anderen Polymeren, die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aufweisen ist eine thermoplastische Verarbeitung dagegen möglich, da die Molekülketten thermisch ausreichend stabil sind, so daß das Aufschmelzen bzw. die thermoplastische Verformung

bei Temperaturen erfolgen kann, bei denen sich die nebervalenten Wasserstoffbrückenbindungen lösen. Ein typisches Beispiel hierfür ist Polyamid 6, bei dem die kristalline Anordnung der Molekülketten bei 230°C durch Auflösung der Wasserstoffbrückenbindungen schmilzt (Domininghaus, H.: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, 5. Auflage, Springer, Berlin 1998, 616). Da die Molekülketten des Polyamid 6 Temperaturen bis zu 300°C ausgesetzt werden können ehe sie thermisch geschädigt werden, ist es möglich, Polyamid 6 aufzuschmelzen bzw. thermisch zu verformen. In der Praxis liegen typische Verarbeitungstemperaturen bei 230°C bis 280°C.

Obwohl bei derartigen Polymeren die thermoplastische Verarbeitung möglich ist und in großem Umfang durchgeführt wird, sind die hohen Temperaturen, die hierfür erforderlich sind, nicht vorteilhaft. Es besteht Bedarf nach einem Verfahren, mit dem auch diese prinzipiell thermoplastisch verarbeitbaren Polymere unter Einsatz von weniger Energie aufgeschmolzen und plastisch verarbeitet werden können.

Die geschilderten Schwierigkeiten bei der thermoplastischen Verarbeitung treten z.B. auch bei Polyvinylalkohol auf.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein neues Verfahren zur plastischen Verformung eines Polymers zur Verfügung zu stellen, mit dem insbesondere auch solche Polymere verarbeitet werden können, die aufgrund starker intermolekularer Wechselwirkungen, wie insbesondere aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen, mit herkömmlichen Verfahren nur schwer oder gar nicht aufgeschmolzen bzw. plastisch verformt werden können.

Aufgabe der Erfindung ist es ferner, eine Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens zur Verfügung zu stellen.

Schließlich ist es eine Aufgabe der Erfindung, die bislang thermoplastisch nicht verformbaren Polymere Cellulose und Chitin in einer neuen Modifikation zur Verfügung zu stellen, wie sie sich bei der plastischen Verformung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren ausbildet.

Diese Aufgaben werden durch ein Verfahren zum plastischen Verformen von Polymeren gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Polymer unter gleichzeitiger Einwirkung von Druck und Scherung sowie thermischer Energie mit elektromagnetischer Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 0,8 bis 100 µm behandelt wird. Es wird ebenfalls eine

Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens zur Verfügung gestellt, die Mittel zur Aufnahme eines Polymers, Mittel zur Ausübung von Druck auf das Polymer, Mittel zur Ausübung von Scherung auf das Polymer und Mittel zum Zuführen oder Ableiten von Wärme sowie Mittel zur Bestrahlung des Polymers mit elektromagnetischer Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 0,8 bis 100 µm umfaßt.

Schließlich stellt das Verfahren auch ein Polymer zur Verfügung, das Cellulose oder Chitin enthält und das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden kann.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beziehen sich Prozentangaben auf Gewichtsprozent und Molekulargewichte von Polymeren auf zahlengemittelte Molekulargewichte, sofern nichts anderes angegeben ist.

Anders als bei den Verfahren des Standes der Technik, wie sie beispielsweise in der WO 96/22867 und der WO 98/14314 beschrieben sind, die elektromagnetische Strahlung und auch Infrarotstrahler (WO 96/22867) als Wärmequellen einsetzen und damit keine elektromagnetische Strahlung einer spezifisch definierten Wellenlänge verwenden, sondern in der Regel breitbandige elektromagnetische Strahlung (diese ist zur Übertragung von Wärme an ein System am geeignetsten), wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das zu bearbeitende Polymer selektiv mit elektromagnetischer Strahlung einer definierten Wellenlänge, d.h. im wesentlichen monochromatischer Strahlung, behandelt, wobei die Wellenlänge aus einem Bereich von 0,8 µm bis 100 µm ausgewählt ist.

Die folgenden Ausführungen zu Vorgängen in dem zu verformenden Polymer erläutern die Erfindung, die Erfindung ist aber nicht auf die angenommenen Mechanismen eingeschränkt.

Das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf dem Prinzip, daß die neovalenten Bindungen in Polymeren, insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen, gezielt nicht-thermisch aufgebrochen werden. Hierzu wird das Polymer drei verschiedenen Arten von Energie ausgesetzt, nämlich Energie aus elektromagnetischer Strahlung einer geeigneten Wellenlänge, mechanischer Energie und thermischer Energie. Es wird derzeit angenommen, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Wasserstoffbrückenbindungen durch mechanische und thermische Energie geschwächt werden. Die über die elektromagnetische Strahlung in das System eingebrachte Energie führt dann dazu, daß die Wasserstoffbrückenbindungen aufgebrochen werden. Durch die

auf das Polymer einwirkende Scherung wird das Polymer dann plastisch verformt. Wenn der Energieeintrag gestoppt wird und die plastische Verformung zum Stillstand kommt, gehen die Moleküle neue Wasserstoffbrückenbindungen ein.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, die thermoplastische Verformung von Polymeren, die Nebenvalenzbindungen zeigen, insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen, bei Temperaturen zu erreichen, die deutlich unter den Temperaturen liegen, die üblicherweise zum Aufbrechen der Nebenvalenzbindungen, insbesondere der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen erforderlich sind. Damit können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erstmals auch Polymere plastisch verformt werden, bei denen die intramolekularen kovalenten Bindungsenergien in der gleichen Größenordnung (oder sogar darunter) liegen, wie die Energien der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, insbesondere Cellulose und Chitin. Insbesondere ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erstmals gelungen, Cellulose plastisch zu verformen und in eine durchsichtige, klare Folie zu überführen.

Die Erfindung macht sich zu Nutze, daß neovalente Bindungen, insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen, elektromagnetische Strahlung mit einer Energie im infraroten Bereich absorbieren. Bei diesen Wellenlängen ist eine Zerstörung der kovalenten Polymerbindungen durch die elektromagnetische Strahlung nicht zu befürchten. Die zugeführte elektromagnetische Strahlung sollte daher eine Wellenlänge von mehr als 800 nm d.h. 0,8 µm aufweisen. Energiereichere Strahlung kann zum einen von den neovalenten Bindungen, insbesondere den Wasserstoffbrückenbindungen, nicht mehr ohne weiteres absorbiert werden, zum anderen wird durch die Verwendung energiereicherer Strahlung das Risiko erhöht, daß das Polymer sich chemisch verändert. Andererseits werden die neovalenten Bindungen, insbesondere die Wasserstoffbrückenbindungen, erfindungsgemäß durch Zufuhr von mechanischer Energie und von Wärmeenergie geschwächt, so daß unter Umständen bereits elektromagnetische Strahlung mit einer sehr geringen Energie ausreichend ist um das erfindungsgemäße Verfahren erfolgreich durchführen zu können. Wenn die Wellenlänge der zugeführten elektromagnetischen Strahlung jedoch höher als 100 µm ist, ist sie in der Regel zu energiearm, um die neovalenten Bindungen, insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen, aufzubrechen. Daher wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 0,8 µm bis 100 µm eingesetzt. Die konkret gewählte Wellenlänge hängt dabei von dem zu verarbeitenden Polymer und den übrigen Reaktionsbedingungen ab, insbesondere von der

über die Scherung in das System eingebrachten Energie und von der möglicherweise ergänzend zugeführten thermischen Energie.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren am besten geeignete Wellenlänge kann für jedes Polymer und jede Versuchsanordnung durch einige Routineversuche ermittelt werden. Zum Beispiel kann durch spektroskopische Verfahren bestimmt werden, in welchem Wellenlängenbereich die Nebenvalenten Bindungen des zu verarbeitenden Polymers absorbieren. Ausgehend von den so ermittelten Werten wird dann durch geeignete Routineversuche die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens optimale Wellenlänge bestimmt.

Alternativ lassen sich auch aus den Bindungsenergien der Wasserstoffbrückenbindungen Quantenenergien (Photonenenergien) berechnen, die eine elektromagnetische Strahlung aufweisen müßte um die Nebenvalenten Bindungen zu brechen. Aus diesen Berechnungen erhält der Fachmann einen Ausgangswert für die geeignete Wellenlänge der in dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden elektromagnetischen Strahlung aufgrund dessen mit einfachen Routineversuchen die für die plastische Verformung des gewählten Polymers am besten geeignete Wellenlänge ermittelt werden kann.

In der Regel dürften die Strahlungsquanten etwas energieärmer bzw. die Wellenlänge der eingesetzten elektromagnetischen Strahlung etwas größer sein, als es sich aufgrund der vorstehend beschriebenen spektroskopischen Messungen und theoretischen Berechnungen ergibt, da bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Nebenvalenten Bindungen noch zusätzlich durch mechanische und thermische Belastung geschwächt werden. Da sich die Bindungsenergien bei einer Vergrößerung des Bindungsabstands r proportional $1/r^n$ (mit $n > 1$) entwickeln, bringen schon geringe Dehnungen der Bindungsabstände deutlich niedrigere Bindungsenergien mit sich. Dem entspricht längerwellige und damit energieärmere Strahlung.

Damit wird erfindungsgemäß das Polymer mit elektromagnetischer Strahlung einer definierten Wellenlänge behandelt, die bevorzugt der Bindungsenergie der Nebenvalenten Bindungen des Polymers (insbesondere der Wasserstoffbrückenbindungen) entspricht.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt wird elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von $1 \mu\text{m}$ bis $50 \mu\text{m}$ verwendet. Insbesondere bevorzugt ist elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von $1 \mu\text{m}$ bis $20 \mu\text{m}$ und

insbesondere von etwa 10 µm. Weitere bevorzugte Bereiche, in denen die geeignete Wellenlänge liegt, sind 0,8 µm bis 50 µm, 0,8 µm bis 20 µm, 0,8 µm bis 15 µm und 1 µm bis 15 µm.

Aus praktischen Gründen ist es sinnvoll, zur Erzeugung der elektromagnetischen Strahlung einen Laser einzusetzen, was erfindungsgemäß bevorzugt ist. Besonders bevorzugt ist ein Kohlendioxidlaser, der Strahlung einer Wellenlänge von 10,6 µm zur Verfügung stellt.

Die erforderliche Energiemenge (Intensität der elektromagnetischen Strahlung) hängt sehr stark von der speziellen Vorrichtung ab, in der die plastische Verformung des Polymers durchgeführt werden soll, sowie von dem Polymerdurchsatz. Häufig ist bereits eine Strahlintensität von 10^2 W/cm² oder darunter ausreichend. Es kann allerdings erforderlich oder vorteilhaft sein, eine höhere Strahlintensität zu verwenden. Bevorzugt ist die Strahlenintensität aber nicht höher als 10^5 W/cm². Besonders bevorzugt ist eine Strahlenintensität von 5×10^2 W/cm² bis 10^4 W/cm² und insbesondere von 10^3 W/cm² bis 10^4 W/cm², z.B. etwa 10^3 W/cm².

Bei dem Einsatz eines Lasers kann der Strahl gepulst oder kontinuierlich sein, bevorzugt ist der Strahl gepulst.

Die Bestrahlung sollte auf eine Art und Weise erfolgen, daß eine ausreichende Absorption der Strahlung in dem Polymer erfolgt. Bevorzugt ist die Absorption in einem Bereich von 1 kJ/mol bis 10000 kJ/mol, stärker bevorzugt von 5 kJ/mol bis 1000 kJ/mol, insbesondere 5 bis 30 kJ/mol, z.B. circa 20 kJ/mol.

Die mechanische Energie wird auf an sich bekannte Art und Weise in das System eingebracht. Durch die Scherung wird das Polymer einer mechanischen Schubspannung ausgesetzt, durch die die neervalenten Bindungen zusätzlich beansprucht und geschwächt werden. Sobald sich hinreichend viele neervalente Bindungen öffnen, wird das Material durch die Schubspannung plastisch verformt. Die plastische Verformung ist damit eine Scherverformung. Wenn die plastische Verformung zum Stillstand kommt, gehen die Moleküle neue neervalente Bindungen, z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, ein.

Bevorzugt wird die Scherung mit einer Kraft oder einem Drehmoment angewendet, die eine Schergeschwindigkeit im Bereich von 10^0 s⁻¹ bis 10^6 s⁻¹ bewirken, bevorzugt von 10^1 bis 10^5 s⁻¹, insbesondere von 10^1 s⁻¹ bis 10^3 s⁻¹, beispielsweise etwa 10^2 s⁻¹.

Neben der Scherung wird auch eine Druckbelastung auf das Polymer ausgeübt, die die Gefahr der Bruchbildung in dem Werkstoff während der Verarbeitung senkt und den Erhalt einer zusammenhängenden Formmasse bewirkt.

Bevorzugt wird ein Druck von 1 N/mm² bis 5000 N/mm² bevorzugt von 10 N/mm² bis 1000 N/mm² und insbesondere von 50 bis 500 N/mm² auf das Polymer ausgeübt.

Druck und Scherung bringen im Zusammenspiel mechanische Energie in das Polymersystem ein. Die Druckbelastung wird bevorzugt ebenfalls dazu verwendet, um die Scherung über den Effekt der Reibung in das Polymer zu übertragen. Erfindungsgemäß bevorzugt erfolgt dies über 2 parallele Stempelflächen, zwischen denen sich das Polymer befindet und über die Druck auf das Polymer ausgeübt wird. Eine relative Bewegung der Stempeloberflächen gegeneinander unter Druck bewirkt dann die Übertragung von Scherung auf das Polymer.

Auch bei bekannten Vorrichtungen zum plastischen Verformen von Polymeren wie beispielsweise Extrudern wird gleichzeitig Druck und Scherung auf das zu verarbeitende Polymer ausgeübt. Erfindungsgemäß kann jede bekannte zum thermoplastischen Verformen oder Aufschmelzen von Polymeren geeignete Vorrichtung, mit der Druck und Scherung auf ein Polymer übertragen werden, nach einer entsprechenden Anpassung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist weiterhin wesentlich, daß thermische Energie auf das Polymer einwirkt. Während thermische Energie alleine nicht tauglich ist, um die neovalenten Bindungen (z.B. die Wasserstoffbrückenbindungen) der Polymere aufzulösen, schwächt sie, wie auch die mechanische Energie, die neovalenten Bindungen. Einem System, auf das Druck und Scherung ausgeübt wird, wird gleichzeitig notwendigerweise auch thermische Energie zugeführt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zudem durch die elektromagnetische Strahlung dem Polymer weitere thermische Energie zugeführt. Daher ist es häufig nicht erforderlich, dem System noch gesondert thermische Energie zuzuführen. Falls dies erforderlich ist, kann dies z.B. über ein vorgewärmtes Material oder eine Beheizung der Werkzeuge erfolgen. Andere Methoden hierzu sind dem Fachmann bekannt.

Da das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere auch dazu dient, Polymere plastisch zu verformen, die keinen hohen Temperaturen ausgesetzt werden dürfen, kann es sogar erforderlich sein, während es Verfahrens thermische Energie abzuführen, falls die durch Scherung und Strahlung in das Polymer eingebrachte thermische Energie zu einer Temperaturerhöhung führt, bei der das zu verarbeitende Polymer nicht mehr stabil ist. In diesem Fall sollte während des Verfahrens gekühlt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das zu verarbeitende Polymer während der Verarbeitung durch Abfuhr von Wärme gekühlt.

Erfindungsgemäß wird das Verfahren daher bevorzugt so durchgeführt, daß die Temperatur des Polymers überwacht und durch Zufuhr oder Ableitung von Wärme in einem vorbestimmten Bereich gehalten wird. Welche Temperatur geeignet ist, hängt sehr stark von der thermischen Stabilität des zu verarbeitenden Polymers sowie von wirtschaftlichen Überlegungen ab. Erfindungsgemäß bevorzugt liegt die Temperatur während der plastischen Verformung des Polymers bei 20 bis 280 °C, wobei der höhere Temperaturbereich für empfindliche Polymere nicht geeignet ist, allerdings beispielsweise bei der Verarbeitung von Polyamid 6 noch verwendet werden kann. Bevorzugter ist ein Bereich von 20°C bis 250°C und thermisch empfindliche Polymere, wie Cellulose, werden bevorzugt bei einer Temperatur in einem Bereich von 20°C bis 120°C, stärker bevorzugt von 50°C bis 100°C, verarbeitet.

Erfindungsgemäß bevorzugt wird das Verfahren bei einer Temperatur von $T \leq T_{m/z} - 20$ °C, stärker bevorzugt bei einer Temperatur von $T \leq T_{m/z} - 40$ °C, stärker bevorzugt bei einer Temperatur von $T \leq T_{m/z} - 60$ °C durchgeführt, wobei $T_{m/z}$ die Temperatur ist, bei der das Polymer schmilzt bzw. falls das Polymer zersetzt wird, bevor es schmilzt, die Temperatur darstellt, bei der sich das Polymer zersetzt. Diese Temperatur beträgt bei Cellulose beispielsweise 180 °C (hierbei handelt es sich um die Zersetzungstemperatur), bei Polyamid 230 °C (die Schmelztemperatur).

Die Polymere, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren plastisch verformt werden können, sind nicht besonders eingeschränkt. Zwar ist das erfindungsgemäße Verfahren besonders vorteilhaft zur Verarbeitung von thermisch empfindlichen Polymeren geeignet, die starke intermolekulare Wechselwirkungen (d.h. neovalente Bindungen), insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen, ausbilden, es können aber auch Polymere, die thermisch stabil sind, wie Polyamid 6 oder Polymere, die schwächere intermolekulare Wechselwirkungen ausbilden, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verarbeitet werden,

wobei sich gegenüber den herkömmlichen Verfahren durchaus verfahrenstechnische Vorteile ergeben können wie eine verringerte Verarbeitungstemperatur.

Der Begriff Polymer wie er im Rahmen dieser Patentanmeldung verwendet wird, umfaßt einzelne Polymere sowie Gemische mehrerer Polymerer, insbesondere Gemische, die ein oder mehrere Polymere enthalten, die starke nebulante Bindungen, insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen, aufweisen. Den Polymeren können Additive beigefügt sein, welche die Verarbeitungs- oder Anwendungseigenschaften der Polymere beeinflussen. Derartige Additive sind dem Fachmann bekannt, z.B. können hier Glycerin, Sorbitol oder Farbstoffe genannt werden. Mit dem Begriff Polymer sind sowohl Homopolymere als auch Copolymere gemeint. Weder das mittlere Molekulargewicht des Polymers noch die Molekulargewichtsverteilung unterliegt besonderen Beschränkungen. In der Regel weisen die Polymere 20 oder mehr Monomereinheiten, bevorzugt 60 oder mehr Monomereinheiten, insbesondere 80 oder mehr Monomereinheiten pro Polymermolekül auf. Besonders bevorzugt weisen die Polymere etwa 300 bis 44.000 Monomereinheiten pro Polymermolekül auf, insbesondere wenn es sich bei dem Polymer um Cellulose handelt. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt umfaßt das zu verarbeitende Polymer zumindest ein Polymer, das intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann, insbesondere ein Polysaccharid oder einen Polyvinylalkohol. Besonders bevorzugt werden mit dem erfindungsgemäßem Verfahren Polymere verarbeitet, die zumindest ein Polymer umfassen bei dem es sich um Cellulose, Chitin, Polyvinylalkohol, ein Konstitutionsisomeres der Cellulose oder ein Konstitutionsisomeres des Chitins, besonders bevorzugt um Cellulose oder Chitin, handelt. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt besteht das Polymer zu 10% oder mehr, stärker bevorzugt zu 30% oder mehr, stärker bevorzugt zu 60% oder mehr, stärker bevorzugt zu 75% oder mehr, am meisten bevorzugt zu 90% oder mehr aus Cellulose oder Chitin.

Erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt besteht das Polymer zu 70% oder mehr, stärker bevorzugt zu 80% oder mehr, am meisten bevorzugt zu 90% oder mehr aus einem Gemisch aus Cellulose und Hemicellulose, wobei der Anteil an Hemicellulose bevorzugt 20% oder weniger, stärker bevorzugt 15% oder weniger, am meisten bevorzugt 10% oder weniger ist. Eingesetzt werden kann auch Zellstoff, der überwiegend aus Cellulose besteht (z.B. Römpf Chemie-Lexikon, 9. Auflage, Band 6, 1992, 5113).

Cellulose und Chitin sind Naturprodukte, die häufig, ohne daß dies die Durchführung des Verfahrens stört, auch niedermolekulare Verunreinigungen aufweisen können, bevorzugt

jedoch nicht mehr als 50%, stärker bevorzugt nicht mehr als 20%, am stärksten bevorzugt nicht mehr als 10%. Übliche natürliche Verunreinigungen der Cellulose sind z.B. Lignin sowie in Einzelfällen natürlich vorkommende Stoffe, wie z.B. Kieselsäuren. Erfindungsgemäß bevorzugt wird als Polymer auch im wesentlichen reine (bevorzugt reine) Cellulose, z.B. Zellstoff und im wesentlichen reines (bevorzugt reines) Chitin, gegebenenfalls zusammen mit geeigneten Additiven, wie vorstehend ausgeführt, eingesetzt.

Ein besonderer Vorzug des erfindungsgemäßen Verfahrens kann darin gesehen werden, daß es mit an sich bekannten Verfahren zum thermoplastischen Verformen oder Aufschmelzen von Polymeren kombiniert werden kann, wie insbesondere Extrusionsverfahren, Verfahren zum Spinnen von Fasern und Spritzgußverfahren. Bei Extrusionsverfahren wird bereits durch den Extruder Druck und Scherung auf das Polymer ausgeübt. Extruder sind üblicherweise auch bereits mit einer Vorrichtung zum Zuführen bzw. zum Ableiten von Wärme ausgestattet. Bei der Extrusion muß das zu verarbeitende Polymer daher in der Regel zusätzlich nur noch elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt werden, um das erfindungsgemäße Verfahren durchzuführen. Durch das Extrusionsverfahren können erfindungsgemäß insbesondere Folien oder Fasern hergestellt werden.

Erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt sind z.B. Verfahren, bei denen mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Polymerschmelze hergestellt wird, die dann auf übliche Art und Weise weiterverarbeitet wird, beispielsweise zu Folien oder Fasern.

Schließlich kann das erfindungsgemäße Verfahren mit einem an sich bekannten Spritzgußverfahren kombiniert werden. Hier wird ähnlich wie bei der Kombination mit einem Spinnverfahren zunächst unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens das Polymer aufgeschmolzen und anschließend einem üblichen Spritzgußverfahren unterworfen. Damit sich das zu verarbeitende Polymer nicht wieder unter Ausbildung der ursprünglich vorhanden Wasserstoffbrückenbindungen in die ungünstige kristalline Struktur umformt, sollte das Spritzgießen unmittelbar erfolgen, nachdem das Polymer mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgeschmolzen wurde.

Erfindungsgemäß wird ebenfalls eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Verfügung gestellt. Die erfindungsgemäße Vorrichtung, die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet ist, weist Mittel zur

Aufnahme eines Polymers, Mittel zur Ausübung von Druck auf das Polymer, Mittel zur Ausübung von Scherung auf das Polymer, Mittel zum Zuführen oder Ableiten von Wärme und Mittel zur Bestrahlung des Polymers mit elektromagnetischer Strahlung mit einer Wellenlänge mit 0,8 bis 100 µm auf.

Bevorzugt werden die Mittel, die den Druck auf das Polymer ausüben, auch dazu verwendet, um Scherung auf das Polymer auszuüben. Besonders bevorzugt handelt es sich bei diesen Mitteln um zwei Stempel, deren Oberflächen relativ zueinander beweglich sind. Auch eine Extruderschnecke ist bevorzugt.

Erfindungsgemäß bevorzugt handelt es sich bei den Mitteln zur Bestrahlung des Polymers mit elektromagnetischer Strahlung um einen Laser, wie er bereits vorstehend beschrieben wurde.

Mittel zum Zuführen oder Ableiten von Wärme sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt handelt es sich bei solchen Mitteln um Heiz- und Kühlmanschetten, die auf geeignete Art und Weise an der erfindungsgemäßen Vorrichtung angebracht sind.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde es erstmals möglich, Polymere, die Cellulose und Chitin enthalten, plastisch zu verformen. Hierbei werden Wasserstoffbrückenbindungen aufgebrochen, die sich nach der Verformung auf andere Art und Weise wieder zusammenfügen. Das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verformte Polymer, das Cellulose oder Chitin enthält, bevorzugt zu 10% oder mehr, stärker bevorzugt zu 30% oder mehr, stärker bevorzugt zu 60% oder mehr, stärker bevorzugt zu 75% oder mehr, stärker bevorzugt zu 90% oder mehr oder ausschließlich aus Cellulose oder Chitin besteht, ist daher in seiner physikalischen Struktur von den Polymeren verschieden, die für das Verfahren eingesetzt wurden. Zwar ist es möglich, Cellulose und Chitin aus einer Lösung heraus zu verarbeiten, wobei ebenfalls eine Umbildung der Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt, allerdings ist die Struktur der aus Lösung erhaltenen Polymere von der Struktur der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verformten Polymere verschieden. Darüber hinaus erhalten Polymere, die aus einer Lösung heraus verarbeitet wurden, notwendigerweise eingelagert Spuren von Lösemittel, die bei den mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verformten Polymeren nicht vorhanden sind. Daher ist die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren thermoplastisch verformte Cellulose und das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren thermoplastisch verformte Chitin, wie es vorstehend definiert wurde, gegenüber den bekannten Formen der Cellulose und des Chitins neu.

Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf Figur 1 durch das nachstehende Beispiel näher erläutert. Das Beispiel ist nicht einschränkend.

In Figur 1 bezeichnet

- Bezugzeichen 1: Einen Stempel, der um seine Längsachse 2 rotieren kann
- Bezugzeichen 2: Die Längsachse der Stempel 1 und 4
- Bezugzeichen 3: Einen CO₂-Laser, der elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge von 10,6 µm emittieren kann
- Bezugzeichen 4: Einen feststehenden Stempel mit der Längsachse 2
- Bezugzeichen 5: Das zu verformende Polymer

Beispiel

Kommerziell erhältliche Wattefasern aus Baumwolle, die zu mehr als 90% aus Cellulose und zu mehr als 5 % aus Hemicellulose bestehen (Ullmann's encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, 1986, 391) werden in einer üblichen Presse zu Zylindern mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Höhe von 2 mm verdichtet. Dabei bleibt die Faserstruktur erhalten. Die Preßkraft beträgt 1178 N, die Preßdauer 3 Sekunden. Hierdurch entsteht die im wesentlichen aus Cellulose bestehende Polymerprobe 5.

Die Polymerprobe 5 wird zwischen zwei zylindrische Stempel 1 und 4 gebracht, die auf einer gemeinsamen geometrischen Symmetrieachse 2 liegen. Die Stempel haben einen Durchmesser von 3 mm und werden mit einer Kraft von 1178 N zusammengepreßt. Dadurch üben sie einen Druck von 167 N/mm² auf die Polymerprobe 5 aus.

Zur Durchführung des Verfahrens wird zunächst der Stempel 1 in eine Rotation um die eigene Längsachse 2 versetzt und zwar mit einer Drehgeschwindigkeit von einer Umdrehung pro Sekunde. Anschließend wird die Polymerprobe von dem Laser 3 mit elektromagnetischer Strahlung bestrahlt. Der Laser 3 ist ein CO₂-Laser mit einer Wellenlänge von 10,6 µm und einer Strahlleistung von 280 W. Der Laserstrahl hat am Ort der Bearbeitung einen wirksamen Durchmesser von 5 mm. Hieraus ergibt sich eine Strahlintensität von $1,4 \times 10^3$ W/cm². Der Strahl wird mit einer Pulsrate von 10 kHz gepulst. Die Bestrahlung dauert 7 Sekunden. Die Rotation des Stempels 1 in Relation zum Stempel 4 und der Druck werden während dieser Bestrahlzeit aufrechterhalten. Unter Wirkung des Laserstrahls verbrennen Wattefasern, die seitlich zwischen den Stempeln hervorragen.

Während des gesamten Verfahrens wurde die Vorrichtung gekühlt und auf einer Temperatur von konstant 100 °C gehalten.

Nach dem Abschalten der Strahlung und der Rotation werden die Stempel 1, 4 auseinander gefahren. Zwischen den Stempeln 1, 4 befindet sich eine dünne, transparente Scheibe von zusammenhängendem folienförmigem Material. Die Folie war klar und wies keine Verfärbung auf. Die ursprüngliche Faserstruktur wurde in ein zusammenhängendes Kontinuum umgewandelt. Eine chemische Veränderung der Cellulose fand nicht statt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur plastischen Verformung von Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polymer unter gleichzeitiger Einwirkung von Druck und Scherung sowie thermischer Energie mit elektromagnetischer Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 0,8 bis 100 μm behandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während des Verfahrens dem Polymer Wärme zugeführt wird oder Wärme von dem Polymer abgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der elektromagnetischen Strahlung um Laserstrahlung handelt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die elektromagnetische Strahlung eine Wellenlänge im Bereich von 1 bis 50 μm aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der auf das Polymer einwirkende Druck in einem Betreich von 1 N/mm² bis 5000 N/mm² liegt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Scherung mit einer Kraft oder einem Drehmoment angewendet wird, so daß eine Schergeschwindigkeit im Bereich von 10^0 bis 10^6 s⁻¹ auf das Polymer einwirkt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Polymer umfaßt, das intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer das intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann, ein Polysaccharid oder ein Polyvinylalkohol ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer das intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann, Cellulose, Chitin,

Polyvinylalkohol, ein Konstitutionsisomeres der Cellulose, ein Konstitutionsisomeres des Chitins oder ein Gemisch aus einem oder mehreren der vorstehenden Polymere ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer das intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann, Cellulose ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer unter gleichzeitiger Einwirkung von Druck und Scherung sowie thermischer Energie mit elektromagnetischer Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 0,8 bis 100 µm aufgeschmolzen und anschließend auf an sich bekannte Art und Weise zu Folien extrudiert, zu Fasern versponnen oder durch Spritzgießen zu einem Formkörper verarbeitet wird.

12. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie Mittel zur Aufnahme eines Polymers, Mittel zur Ausübung von Druck auf das Polymer, Mittel zur Ausübung von Scherung auf das Polymer, Mittel zum Zuführen oder Abführen von Wärme und Mittel zur Bestrahlung des Polymers mit elektromagnetischer Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,8 bis 100 µm umfaßt.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Mitteln zur Bestrahlung des Polymers mit elektromagnetischer Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,8 bis 100 µm um einen Laser handelt.

14. Vorrichtung nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel zur Ausübung von Scherung auf das Polymer zwei relativ zueinander bewegliche Stempelflächen umfassen.

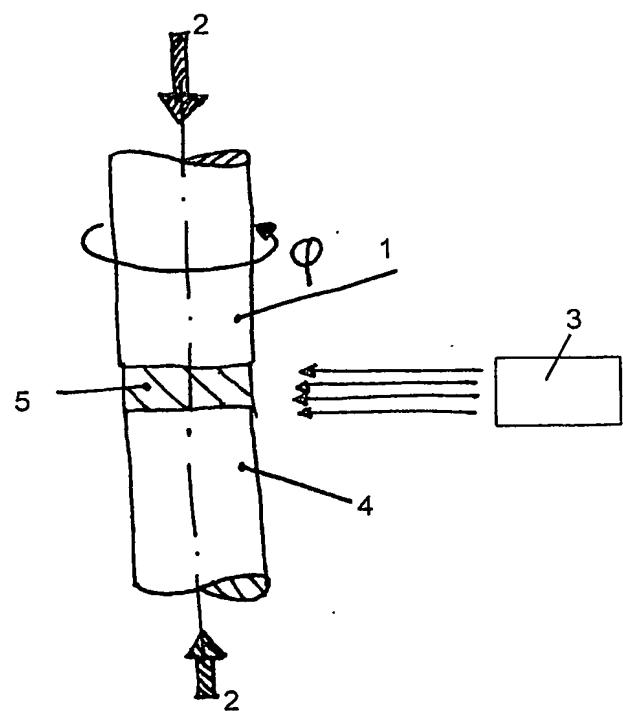
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel zur Ausübung von Druck auf das Polymer auch gleichzeitig die Mittel sind, mit denen Scherung auf das Polymer ausgeübt wird.

16. Polymer, umfassend Cellulose oder Chitin, erhältlich nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

17. Polymer nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß es als Folie, Faser oder Formkörper vorliegt.

1/1

Figur 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/14058

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B29C35/08 B29C43/56 B29B13/08 B29B13/00 B29C59/16
B29C67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29C B29B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96/18493 A (WOOD JOHN) 20 June 1996 (1996-06-20) page 3, line 15 – page 4, line 9 claims 1-16 abstract; figures 1-6	1-17
A	US 5 849 035 A (HUBBELL JEFFREY A ET AL) 15 December 1998 (1998-12-15) abstract; figure 1	1-17
A	US 4 339 303 A (WEBER WILHELM ET AL) 13 July 1982 (1982-07-13) column 3, line 20 – column 5, line 9 abstract	1-17

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 June 2004

Date of mailing of the international search report

17/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Pátentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brunold, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/14058

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 365 060 A (ONDA YOSHIRO ET AL) 21 December 1982 (1982-12-21) column 4, line 49 – column 5, line 17 abstract -----	1-17
A	WO 98/14314 A (KENIG SHMUEL ; DODIUK KENIG HANNA (IL); MAROOFIAN IRA (US); HPM STADCO) 9 April 1998 (1998-04-09) cited in the application page 1, line 19 – page 6, line 14 abstract -----	1-17
P,A	BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ: "Grundlagen und Begriffsbestimmungen" 'Online! 9 June 2003 (2003-06-09), XP002283092 Retrieved from the Internet: URL: http://www.bfs.de/uv/laser/grundlagen.html/printversion 'retrieved on 2004-06-03! the whole document -----	
A	PROF. D. SUTER: "Laserspektroskopie und Quantenoptik (Vorlesungsscript SS 2000)" 'Online! 2000, XP002283093 UNI DORTMUND Retrieved from the Internet: URL: http://fuj.physik.uni-dortmund.de/{suter/Vorlesung/Laserspektroskopie_00/2_Laser.pdf 'retrieved on 2004-06-03! the whole document -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/14058

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9618493	A 20-06-1996		AU 4266896 A CA 2208166 A1 EP 0797500 A1 WO 9618493 A1	03-07-1996 20-06-1996 01-10-1997 20-06-1996
US 5849035	A 15-12-1998		AT 169483 T AU 686634 B2 AU 6905694 A CA 2161776 A1 DE 69412474 D1 DE 69412474 T2 EP 0696185 A1 ES 2119201 T3 JP 8509642 T WO 9424962 A1 US 6176871 B1 US 5741323 A US 5662712 A	15-08-1998 12-02-1998 21-11-1994 10-11-1994 17-09-1998 17-12-1998 14-02-1996 01-10-1998 15-10-1996 10-11-1994 23-01-2001 21-04-1998 02-09-1997
US 4339303	A 13-07-1982		AT 384992 B AT 5482 A AU 546467 B2 AU 7742881 A BE 891753 A1 CA 1189019 A1 CH 656809 A5 DE 3200301 A1 DE 3249736 C2 DK 7782 A ES 8302401 A1 ES 8302402 A1 FR 2497813 A1 GB 2094320 A ,B IL 64754 A IT 1172200 B JP 1014858 B JP 1536978 C JP 57117540 A NL 8200082 A SE 453582 B SE 8200038 A SE 8703514 A US 4424095 A ZA 8105415 A	10-02-1988 15-07-1987 05-09-1985 22-07-1982 12-07-1982 18-06-1985 31-07-1986 29-07-1982 27-04-1989 13-07-1982 01-04-1983 01-04-1983 16-07-1982 15-09-1982 31-01-1986 18-06-1987 14-03-1989 21-12-1989 22-07-1982 02-08-1982 15-02-1988 13-07-1982 10-09-1987 03-01-1984 23-02-1983
US 4365060	A 21-12-1982		JP 1283006 C JP 55146160 A JP 60007492 B JP 56032424 A DE 3065444 D1 EP 0018605 A2	27-09-1985 14-11-1980 25-02-1985 01-04-1981 08-12-1983 12-11-1980
WO 9814314	A 09-04-1998		AU 4655297 A CA 2266616 A1 EP 0938407 A1 JP 2001501553 T KR 2000048778 A WO 9814314 A1	24-04-1998 09-04-1998 01-09-1999 06-02-2001 25-07-2000 09-04-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14058

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 B29C35/08 B29C43/56 B29B13/08 B29B13/00 B29C59/16
 B29C67/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 B29C B29B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96/18493 A (WOOD JOHN) 20. Juni 1996 (1996-06-20) Seite 3, Zeile 15 - Seite 4, Zeile 9 Ansprüche 1-16 Zusammenfassung; Abbildungen 1-6 -----	1-17
A	US 5 849 035 A (HUBBELL JEFFREY A ET AL) 15. Dezember 1998 (1998-12-15) Zusammenfassung; Abbildung 1 -----	1-17
A	US 4 339 303 A (WEBER WILHELM ET AL) 13. Juli 1982 (1982-07-13) Spalte 3, Zeile 20 - Spalte 5, Zeile 9 Zusammenfassung ----- -/-	1-17

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

3. Juni 2004

17/06/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brunold, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14058

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 365 060 A (ONDA YOSHIRO ET AL) 21. Dezember 1982 (1982-12-21) Spalte 4, Zeile 49 – Spalte 5, Zeile 17 Zusammenfassung -----	1-17
A	WO 98/14314 A (KENIG SHMUEL ; DODIUK KENIG HANNA (IL); MAROOFIAN IRA (US); HPM STADCO) 9. April 1998 (1998-04-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 19 – Seite 6, Zeile 14 Zusammenfassung -----	1-17
P,A	BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ: "Grundlagen und Begriffsbestimmungen" 'Online! 9. Juni 2003 (2003-06-09), XP002283092 Gefunden im Internet: URL: http://www.bfs.de/uv/laser/grundlagen.html/printversion 'gefunden am 2004-06-03! das ganze Dokument -----	
A	PROF. D. SUTER: "Laserspektroskopie und Quantenoptik (Vorlesungsscript SS 2000)" 'Online! 2000, XP002283093 UNI DORTMUND Gefunden im Internet: URL: http://fuj.physik.uni-dortmund.de/{suter}/Vorlesung/Laserspektroskopie_00/2_Laser.pdf 'gefunden am 2004-06-03! das ganze Dokument -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14058

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9618493	A	20-06-1996	AU 4266896 A CA 2208166 A1 EP 0797500 A1 WO 9618493 A1	03-07-1996 20-06-1996 01-10-1997 20-06-1996
US 5849035	A	15-12-1998	AT 169483 T AU 686634 B2 AU 6905694 A CA 2161776 A1 DE 69412474 D1 DE 69412474 T2 EP 0696185 A1 ES 2119201 T3 JP 8509642 T WO 9424962 A1 US 6176871 B1 US 5741323 A US 5662712 A	15-08-1998 12-02-1998 21-11-1994 10-11-1994 17-09-1998 17-12-1998 14-02-1996 01-10-1998 15-10-1996 10-11-1994 23-01-2001 21-04-1998 02-09-1997
US 4339303	A	13-07-1982	AT 384992 B AT 5482 A AU 546467 B2 AU 7742881 A BE 891753 A1 CA 1189019 A1 CH 656809 A5 DE 3200301 A1 DE 3249736 C2 DK 7782 A ES 8302401 A1 ES 8302402 A1 FR 2497813 A1 GB 2094320 A ,B IL 64754 A IT 1172200 B JP 1014858 B JP 1536978 C JP 57117540 A NL 8200082 A SE 453582 B SE 8200038 A SE 8703514 A US 4424095 A ZA 8105415 A	10-02-1988 15-07-1987 05-09-1985 22-07-1982 12-07-1982 18-06-1985 31-07-1986 29-07-1982 27-04-1989 13-07-1982 01-04-1983 01-04-1983 16-07-1982 15-09-1982 31-01-1986 18-06-1987 14-03-1989 21-12-1989 22-07-1982 02-08-1982 15-02-1988 13-07-1982 10-09-1987 03-01-1984 23-02-1983
US 4365060	A	21-12-1982	JP 1283006 C JP 55146160 A JP 60007492 B JP 56032424 A DE 3065444 D1 EP 0018605 A2	27-09-1985 14-11-1980 25-02-1985 01-04-1981 08-12-1983 12-11-1980
WO 9814314	A	09-04-1998	AU 4655297 A CA 2266616 A1 EP 0938407 A1 JP 2001501553 T KR 2000048778 A WO 9814314 A1	24-04-1998 09-04-1998 01-09-1999 06-02-2001 25-07-2000 09-04-1998